N° 337

DU PLOMB

ET

DE SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le février 1884

PAR

Émile GRANON

Né à Apt (Vaucluse)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1884

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P.), DIRECTEUR. . *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I.P.) { *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.). . . . . *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠. . . . . *Pharmacie.*

E. PAUCHON, chargé de cours. . *Physique.*

B. CAUVY (I. P.), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.
G. MASSOL.
N...

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA. — L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES MAITRES

A MES AMIS

E. GRANON

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0104

DU PLOMB

ET

DE SES PRINCIPAUX COMPOSÉS

Le plomb est un des métaux les plus anciennement connus et employés. Il était appelé μολυβδος par les Grecs, *plumbum* par les Romains et *Saturne* par les alchimistes. Les anciens connaissaient non seulement le plomb métallique dont ils se servaient principalement pour la fabrication des conduites d'eau, mais le minium qu'ils employaient comme matière colorante. Dès le temps des Romains, on savait que le plomb renfermait souvent de l'argent.

Ce métal se trouve rarement dans la nature à l'état natif. Toutefois on l'a trouvé sous forme de petits grains renfermés dans une lave trouvée à Malte et de paillettes dans un échantillon de fer météorique (Gray). On le rencontre quelquefois à l'état d'oxyde et à l'état de combinaison avec l'or, l'argent, le cuivre et le tellure; mais le plus souvent à l'état de phosphate, d'arsénite et de chromate, connu sous le nom de plomb rouge de Sibérie; enfin, à l'état de carbonate et de sulfure.

Les minerais de plomb les plus importants sont le carbonate

et surtout le sulfure de plomb ou galène, qui à lui seul fournit les 99 centièmes du plomb employé dans l'industrie. Les mines de plomb se trouvent disséminées sur toute la surface du globe. On en trouve des gisements en Amérique et en Asie; mais c'est en Europe que les sources de production de galène sont les plus importantes. La Saxe, l'Angleterre et la France exploitent les minerais les plus riches, et la Russie, l'Italie et l'Espagne les moins riches. Il est à remarquer toutefois que la galène est si répandue dans la nature qu'on l'a trouvée à presque tous les étages géologiques, depuis les roches plutoniennes jusqu'aux terrains tertiaires.

Quand on veut extraire le plomb de son carbonate, on a soin de chauffer le minerai avec du charbon dans un four à manche dont la partie inférieure est munie d'un creuset et la partie latérale d'une tuyère par où l'on fait arriver de l'air pendant la combustion. Sous l'action de la chaleur, le carbonate de plomb est décomposé; il y a formation d'acide carbonique qui se dégage et d'un oxyde de plomb qui, en présence du charbon, est réduit à une température élevée. Le plomb fondu coule alors dans le creuset.

En métallurgie, on traite plus spécialement la galène pour en extraire le plomb, et on emploie à cet effet plusieurs méthodes.

La méthode du bas foyer est fondée sur l'action simultanée de l'air et du charbon sur le sulfure de plomb fondu. Il y a sublimation d'une partie du soufre et formation d'un sous-sulfure qui, par le contact de l'air, se transforme en ménageant toutefois l'accès de l'air en plomb et en gaz sulfureux. Ce procédé n'est applicable qu'aux minerais riches et non quartzeux.

La méthode de réaction appliquée aux minerais d'une richesse de 55 p. 100 environ et renfermant peu de silice est basée sur la décomposition du sulfure par les sulfates et l'oxyde

produit par le grillage. Les réactions qui se passent sont représentées par les équations suivantes :

$$2\,PbO + PbS = SO^2 + 3\,Pb$$
$$So^4Pb + PbS = 2\,SO^2 + 2\,Pb$$

Par le grillage, le sulfure de plomb se transforme en partie en sulfate et en oxyde, et si l'on continue à chauffer à l'abri de l'air le sulfure non attaqué agissant sur le sulfate et l'oxyde formé, laisse dégager du gaz sulfureux, et le plomb mis en liberté coule dans un bassin de réception.

La méthode de réduction par le charbon convenant aux minerais de plomb quartzeux ou pyriteux peu riches en plomb consiste à transformer le sulfure de plomb par le grillage en oxyde et en sous-silicate, et à réduire l'oxyde par le charbon.

La méthode par précipitation a pour but de transformer le sulfure de plomb par un métal, tel que le fer ou le zinc, en sulfure de fer ou de zinc et en plomb. Ce procédé convient aux minerais riches ou pauvres et à gangue de quartz, et l'opération peut se faire dans un four à réverbère, ou avec plus d'avantage dans un four à cuve.

Le plomb obtenu par ces différentes méthodes d'extraction n'est jamais exempt d'impuretés. S'il renferme du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine ou du zinc, on procède par oxydation incomplète dans des fours à réverbères, et le plomb obtenu restant en dernier lieu à l'état pur, s'appelle plomb d'œuvre.

S'il renferme du cuivre et du fer, on a soin seulement de le mettre en fusion, et le métal se trouve purifié par liquation ; dans ce cas, on enlève les crasses formées par les impuretés.

Le plomb d'œuvre contient souvent d'assez fortes quantités d'argent ; aussi emploie-t-on différents moyens pour séparer ces deux métaux, dans le but de purifier le plomb et de

retirer l'argent qui a une plus grande valeur: ce sont le pattinsonage et la désargentation par le zinc.

Pattinsonage. — Ce procédé imaginé par un Anglais, M. Pattinson, consiste à fondre le plomb argentifère et à le laisser refroidir lentement; à mesure que la température baisse, on voit se former de petits cristaux moins riches en argent que le plomb resté fondu, on enlève ces cristaux à l'aide d'une écumoire et on les porte dans une autre chaudière. On recommence l'opération sur chacune de ces parties, et on finit par avoir dans une chaudière le plomb enrichi et dans d'autres le plomb appauvri.

Désargentation par le zinc.— Ce procédé, dont le principe est dû à Karsten, perfectionné par Parkes et ensuite par Cordurié, consiste à ajouter au plomb argentifère du zinc en quantité suffisante pour produire un alliage de zinc et d'argent, qui a la propriété de se séparer par fusions à l'état d'écume sans contenir pourtant trop de plomb. On distille ensuite ces écumes, après les avoir recueillies, pour en séparer le zinc. Il reste du plomb argentifère riche qu'on soumet à la coupellation. Ce procédé offrirait de meilleurs résultats que le pattinsonage.

Le plomb riche en argent obtenu par le pattinsonage ou par l'emploi du zinc, est soumis à la coupellation pour en retirer tout l'argent.

La coupellation est basée sur l'inoxydabilité de l'argent fondu, tandis que les métaux ordinaires, le plomb en particulier, s'oxyde facilement en fournissant la litharge qui présente la propriété de dissoudre en quantités notables les oxydes des autres métaux. La coupellation a lieu dans de vastes coupelles en poudre d'os calcinés et autres matières poreuses, comprimées sur la sole d'un fourneau et formant

une calotte sphérique, dans laquelle on chauffe le plomb argentifère. On y fait arriver la flamme d'un foyer. La chaleur fait fondre le plomb, qui s'oxyde au contact de l'air et se convertit en litharge. On fait écouler l'oxyde formé et fondu en échancrant la coupelle de manière à lui livrer passage.

Les premiers produits formés sont gris ou noirâtres appelés *abzugs* et *abstrichts*.

Quand la masse devient terne et que la litharge se forme en moins grande quantité, on approche de la fin de l'opération. On aperçoit alors une couche irisée due à une mince pellicule d'oxyde de plomb, et, peu de temps après, la pellicule se déchire et le bain d'argent apparaît dans tout son éclat. C'est ce qu'on appelle l'*éclair*. Il arrive quelquefois que l'argent dissout, à cette température élevée, une certaine quantité d'oxygène provenant de l'oxyde de plomb formé, et qu'au moment du refroidissement, l'oxygène se dégage en projetant au dehors l'argent. On appelle ce phénomène le *rochage*.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Le plomb est un métal d'un blanc bleuâtre, qui a beaucoup d'éclat lorsqu'on vient de le couper, mais qui se ternit rapidement à l'air. Il s'étend en feuilles très minces et se laisse plier plusieurs fois en sens contraire sans se rompre. Il est excessivement mou ; on peut le couper avec un canif et le rayer facilement avec l'ongle. Il tache le papier en noir lorsqu'on y écrit dessus avec un bâton de plomb, et dégage une certaine odeur par le frottement, qui serait due à un commencement d'oxydation.

C'est le moins tenace des métaux usuels ; aussi passe-t-il difficilement à la filière. Son coefficient de dilution est 0,031400 et sa densité de 11,358, d'après Maveau, et de 11,445 d'après Berzélius. Il commence à fondre à 325° et entre tout à fait en fusion à 335°. Chauffé au rouge, il émet des vapeurs sensibles. Il cristallise en octaèdres réguliers, et pour l'obtenir ainsi, on laisse refroidir lentement une masse de plomb fondu, et, à un certain moment, on décante la partie liquide; les cristaux sont déposés sur les parois du vase. On a aussi obtenu des pyramides à 4 faces par un refroidissement lent (Murgez).

L'action électro-chimique du zinc dans une solution d'acétate de plomb, donne des cristaux d'une forme arborescente connue sous le nom d'arbre de Saturne. Le plomb, très divisé, devient pyrophorique quand on l'obtient en chauffant du tartrate de plomb dans un long tube de verre jusqu'à ce que les vapeurs soient bien dégagées. On a soin de fermer aussitôt le tube, et, après refroidissement, si le produit est mis au contact de l'air, il brûle avec une flamme rouge.

Le plomb a pour poids atomique 207 et fonctionne avec une atomicité égale à 2 dans ses combinaisons avec les corps simples mono-atomiques et avec une atomicité égale à 4 dans ses combinaisons avec les composés organiques. On connaît le plomb éthyle et le plomb méthyle dans lesquels quatre molécules des radicaux éthyle ou méthyle saturent un molécule de plomb. — Le plomb n'est pas oxydable à l'air sec, mais à l'air humide il se couvre d'une petite couche de sous-oxyde. C'est ce qui se forme toujours lorsqu'on vient de le couper et qu'on le laisse reposer à l'air humide. Chauffé un peu au-dessus de sa température de fusion, le plomb se recouvre d'une pellicule irisée qui, absorbant peu à peu l'oxygène de l'air, se transforme en protoxyde de plomb appelé massicot, qui est de couleur jaune. Si l'on élève la température, l'oxydation du plomb se fait beaucoup plus rapidement, et l'oxyde formé se fond pour constituer, après son refroidissement, ce que l'on appelle la litharge, et qui est aussi un protoxyde de plomb.

L'eau distillée et privée d'air est sans action sur le plomb; tandis que l'eau distillée agitée avec l'air et les eaux de pluie, dissolvent des quantités notables de ce métal. Il se forme un oxyde de plomb, et si l'eau contient de l'acide carbonique, l'oxyde passe à l'état de carbonate. L'eau ordinaire attaque ou n'attaque pas le plomb, selon la nature des substances qu'elle contient. Si elle contient des acides chlorhydrique ou acétique, il y a formation de sels de plomb solubles, et elle devient toxique. Si elle renferme de l'acide sulfurique, de l'acide carbonique, il se forme avec le plomb des sulfates et des carbonates qui ne se dissolvent pas et s'incrustent sur le métal. La présence des sels de sulfate de potasse, de soude, de magnésie, de chlorure de calcium, d'acétate de potasse dans l'eau, la rend dangereuse à absorber. D'après Pattinson Muir, les nitrates favorisent la dissolution du plomb, mais

les sulfates et les carbonates présentent une action inverse qui contrebalance la première s'ils sont en quantité suffisante.

Quand les eaux contiennent des matériaux organiques azotés, il y a formation de nitrate et de nitrites qui se dissolvent et rendent l'eau toxique (Medlock). Il y a donc grand avantage à s'assurer si une eau contient oui ou non du plomb par suite de son séjour dans les réservoirs ou des tuyaux en plomb. L'on peut à cet effet employer de préférence le bichromate de potasse à l'hydrogène sulfuré. Ce procédé, dû à S. Harvey, permet de déceler une partie de plomb dans 3 millions 1/2 de parties d'eau.

Il consiste à acidifier par une ou deux gouttes d'acide acétique un quart de litre d'eau suspecte et à agiter le flacon bouché après y avoir introduit quelques petits cristaux de bichromate de potasse. Il se produit un trouble s'il y a du plomb.

L'acide sulfurique étendu ou concentré n'attaque pas le plomb à la température ordinaire; mais à l'ébullition, il se forme du sulfate de plomb et des gaz sulfureux.

L'acide azotique agit même à froid sur le plomb en formant un oxyde qu'il dissout, et il se forme en dernier lieu du nitrate de plomb et un dégagement de vapeur rutilante.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant attaque facilement le plomb.

Ce métal qui se combine facilement avec prsque tous les corps simples, avec les métalloïdes, tels que l'iode, le chlore, le brome, le soufre, l'oxygène, et avec les métaux pour former des alliages très importants, a une grande importance en hygiène, en thérapeutique, en pharmacologie et en toxicologie.

Les usages du plomb sont très nombreux. Il sert mélangé à de l'arsenic à la fabrication du plomb de chasse et des balles

de fusil. On en fait des tuyaux pour la conduite du gaz, de l'eau, et des réservoirs pour citerne. Réduit en lames minces, on l'emploie pour les couvertures des toits et pour les gouttières. On en fabrique du papier plomb qu'on employait autrefois pour le pansement des plaies. Enfin, on en tapisse les murs des chambres qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique ; on l'utilise pour la préparation de la tôle plombée et la formation de nombreux alliages.

Allié avec l'antimoine, il constitue les caractères d'imprimerie qui sont généralement composés de 80 parties de plomb, de 18 parties d'antimoine et 2 parties d'étain.

Il forme avec l'étain la soudure des plombiers composée de 66 de plomb et 33 d'étain, la soudure des ferblantiers, composée de 50 de plomb et 50 d'étain, et l'alliage pour vaisselle ou robinets formé de 8 de plomb et de 92 d'étain.

DES OXYDES DE PLOMB.

Le plomb forme avec l'oxygène plusieurs oxydes :

Le sous-oxyde.....	Pb^2O
Le protoxyde.....	PbO
Le bioxyde.....	PbO^2
Le minium.....	Pb^2O^3—Pb^3O^4.

Le protoyde, le bioxyde et le minium sont les seuls employés en pharmacie, en analyse chimique et dans l'industrie.

PROTOXYDE DE PLOMB.

Il existe dans le commerce deux protoxydes ayant toutefois la même composition chimique, mais se présentant sous deux états différents : c'est le massicot et la litharge, qui n'est autre chose que l'oxyde de plomb fondu et cristallisé.

Massicot.— Le massicot s'obtient en maintenant du plomb en fusion pendant quelque temps à la même température. On voit le métal se couvrir d'une couche d'oxyde gris que l'on appelle *chaux grise*, *cendres de plomb*. Cet oxyde gris chauffé au rouge prend peu à peu une couleur jaune, qui commence par être sale et finit par devenir très brillante et très vive. C'est ce produit jaune orange que l'on appelle *massicot*.

Dans les arts on oxyde le plomb en gris, on broie les cendres de plomb que l'on expose dans un fourneau à reverbère à une chaleur qui le tienne au rouge sans le fondre et on agite de temps en temps la couche d'oxyde jusqu'à ce que l'oxyde adhérent au ringard devienne d'un beau jaune par le refroidissement (Chaptal).

On peut obtenir un beau produit en calcinant dans un creuset de platine soit du carbonate, soit de l'azotate basique de plomb.

On obtient plusieurs espèces de massicot suivant la température à laquelle on l'a préparé: on connaît le jaune foncé ou doré, le jaune pâle et le blanc jaunâtre. Le plus estimé de tous dans le commerce venait de Hollande; mais cet oxyde de plomb employé en peinture a bientôt été détrôné par le chromate de plomb dont les couleurs sont beaucoup plus vives et les nuances plus variées.

Litharge.— La litharge qui est le protoxyde de plomb fondu est une poudre qui se présente sous formes de petites lames micacées d'un jaune rougeâtre; dans le commerce, elle est ordinairement impure et s'obtient en grande quantité dans l'opération de la coupellation du plomb argentifère.

Suivant les variations dans la couleur des différents échantillons de litharge, on lui donne des noms différents.

On l'appelle litharge d'argent quand elle est jaune-rougeâtre.

On l'appelle litharge d'or quand elle est d'un rouge vif.

La litharge employée dans le commerce provient d'Angleterre, de France ou d'Allemagne; mais la plus estimée est sans contredit la litharge Anglaise; elle possède une couleur rougeâtre vive et est parsemée de large paillettes argentées qui lui donnent un aspect micacé.

Les usages de cet oxyde sont nombreux dans les arts. On s'en sert dans la peinture comme siccatif, dans la poterie de

terre, dans la pelleterie, dans la fabrication du cristal et dans la teinture. En thérapeutique, elle n'est jamais employée à l'état simple, mais elle sert à la préparation d'un grand nombre de médicaments, notamment à la préparation de l'extrait de Saturne, et à la confection des emplâtres et de l'onguent de la mère.

Le protoxyde de plomb ou litharge pure a une densité qui varie de 9,2 à 9,5. Sous l'influence de la chaleur, elle prend tout d'abord une couleur brune, se fond et se transforme en un liquide rouge foncé, qui, par le refroidissement, se prend en écailles d'un beau jaune rouge, ou en masse vitreuse si elle contient de la silice. Au contact de l'air, elle absorbe de l'acide carbonique et se dissout alors avec effervescence dans les acides.

Ce protoxyde s'unit facilement aux acides et se dissout facilement dans la potasse caustique, la soude et l'eau de chaux.

Quand il est pur, il ne doit pas contenir de cuivre et sa solution dans l'acide nitrique après précipitation par l'acide sulfurique ne doit pas donner de coloration bleue céleste par l'ammoniaque, et le ferro-cyanure de potassium, le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'oxalate d'ammoniaque ne doivent pas y déceler la présence du fer, du zinc ou de la chaux.

Le massicot et la litharge sont réduits par le charbon, l'oxygène et l'oxyde de carbone ; ce sont des oxydes anhydres, mais il existe un oxyde de plomb hydraté que l'on obtient en traitant une solution d'acétate de plomb par un excès d'ammoniaque. Ce produit est blanc, amorphe, et si on chauffe la solution, on le transforme en protoxyde anhydre.

Bioxyde de plomb PbO^2.

Le bioxyde de plomb se trouve parfois dans la nature sous forme de prismes à six pans. On peut l'obtenir dans

l'électrolyse des solutions de plomb traversées par un faible courant ; ou bien en oxydant par le chlore ou l'acide hypochloreux le protoxyde de plomb en présence de l'eau; ou bien encore en faisant fondre du protoxyde de plomb dans une solution de potasse. Mais on le prépare ordinairement en traitant le minium par l'acide azotique.

A cet effet, on verse dans une capsule, 1 partie de minium, 5 à 6 parties d'acide azotique dilué, on porte le tout à l'ébullition en ayant soin d'agiter de temps en temps. Au bout d'une demi-heure, on ajoute de l'eau et l'on filtre. Le bioxyde de plomb obtenu sur le filtre doit être lavé, séché et enfermé dans des flacons bien bouchés.

C'est une poudre brune dont la couleur lui a valu le nom d'oxyde puce. Il sert dans les laboratoires comme oxydant et son pouvoir oxydant est, dans certains cas, si grand, qu'additionné de phosphore ou d'acide sulfurique, il cause une forte détonation, et que trituré avec du soufre, il s'enflamme avec formation de sulfure de plomb et dégagement d'acide sulfureux.

Le bioxyde de plomb, contrairement au protoxyde, s'unit difficilement aux acides. Il ne se combine guère qu'avec l'acide acétique avec lequel il forme un composé cristallin, peu stable, tandis qu'avec les bases il forme des sels appelés plombates.

Le bioxyde est quelquefois employé en chimie dans la purification de l'acide acétique et comme oxydant, et dans le commerce pour la fabrication des allumettes et des couleurs extraites du goudron.

Minium $Pb^2 O^3$ — $Pb^3 O^4$. —

Le minium est un produit qui a l'aspect d'une poudre rouge orangée. Il est lourd, sablonneux et insoluble dans l'eau. Sa densité est comprise entre 8,62 et 9. Calciné, il se résout en protoxyde après avoir perdu de l'oxygène, et à la température ordinaire, sous l'influence des acides sulfureux et nitreux, il se convertit en sulfate et nitrate de plomb.

Il peut être considéré comme le résultat de la combinaison d'un protoxyde de plomb avec le bioxyde de plomb appelé autrement acide plombique, et formerait un plombate de plomb comparable au plombate de potassium.

On peut le préparer en faisant bouillir du protoxyde de plomb avec une solution aqueuse de plombate de potassium. Il se forme dans ce cas un précipité jaune de plombate de plomb hydraté, qu'une légère calcination ramène à la couleur rouge orange en lui faisant perdre toute son eau.

Dans les arts, on le prépare en chauffant le massicot à l'air vers 300° sans le fondre, on le chauffe ensuite dans un fourneau à deux ou trois reprises différentes et l'on obtient par ces grillages successifs des miniums de couleurs différentes jaune-rouge, rouge-orange, que l'on désigne sous le nom de minium à deux ou trois feux.

Le minium que l'on trouve dans le commerce est loin d'être pur. Il peut contenir de la litharge par suite d'une addition frauduleuse ou par suite d'une préparation incomplète. On s'appuie alors pour reconnaître cette falsification sur l'insolubilité du minium dans une solution d'acétate neutre de plomb. Après avoir bien mêlé le minium avec de l'acétate neutre de plomb, on y ajoute de l'eau de manière à former une bouillie, que plusieurs jours après on étend

d'eau distillée. On filtre et on traite la solution filtrée par de la gomme. Il y aura formation de précipité si le minium contient de la litharge. En effet, l'acétate neutre de plomb trouvant dans le minium du protoxyde (litharge) à dissoudre, forme un sous-acétate de plomb qui jouit de la propriété de précipiter par l'addition de gomme.

Le minium peut aussi contenir à l'état de mélange du peroxyde de fer et de la brique pilée. Pour reconnaître cette fraude, on fait bouillir le minium avec de l'eau sucrée aiguisée d'acide azotique, dans laquelle le minium est entièrement soluble, tandis que l'oxyde de fer et la brique demeurent comme résidu (Fordos et Gélis).

Le minium est employé comme principe colorant dans la peinture, où il remplace, pour des ouvrages délicats, le cinabre et le vermillon. On s'en sert dans la fabrication du verre, du cristal et du flint-glass pour leur donner de la mollesse, de la douceur, et un coup-d'œil que n'ont pas les produits qui ne contiennent pas du plomb. Enfin, il sert en pharmacie à la préparation de certaines pommades et à la confection de l'emplâtre céroène, de l'emplâtre de Nuremberg et du papier chimique.

Sulfure de plomb Pb S.

Il existe plusieurs composés de plomb et de soufre, qui sont: le sulfure tétraplombique Pb^4 S, le sous-sulfure Pb^2 S, le proto-sulfure Pb S et le persulfure; mais le plus commun de tous et le plus répandu dans la nature est le proto-sulfure, qu'on désigne ordinairement sous le nom de *galène* Ce proto-sulfure se présente sous l'aspect de masses d'un gris bleuâtre, très brillantes, surtout dans leurs cassures fraîches et le plus généralement sous forme de lamelles.

On trouve aussi quelquefois une galène à masses carrées d'un grain fin et dur.

Sa densité est de 7,25 à 7,58. Ce proto-sulfure n'est pas malléable comme le plomb, mais très cassant. Il cristallise fréquemment en cubo-octaèdres, cubo-dodécaèdres et en octaèdres.

On peut le préparer en fondant du soufre avec du plomb, et comme il arrive qu'il y a formation quelquefois d'un sous-sulfure, on a soin de fondre le produit obtenu avec une nouvelle quantité de soufre. Après refroidissement, on sépare le produit gris bleuâtre qui constitue le sulfure de plomb.

La galène se retire de ses gisements, que l'on trouve répandus, comme nous l'avons dit précédemment, dans un assez grand nombre de pays.

Lorsqu'on la chauffe au rouge au contact de l'air, elle se transforme en oxyde et en sulfate de plomb. Cette réaction est celle qui se passe dans le traitement métallurgique du minerai de plomb soumis à la méthode dite de réaction.

Traitée par l'acide azotique, elle est convertie en sulfate de plomb, par suite de l'action oxydante de l'acide.

L'acide chlorhydrique la transforme en chlorure de plomb avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le proto-sulfure de plomb n'est d'aucun usage en pharmacie; mais il est employé par les potiers de terre, qui préfèrent celui connu sous le nom d'alquifoux et qui contient en outre du quartz, de l'argile et de la chaux carbonatée.

Ces potiers réduisent en poudre ce sulfure de plomb et l'appliquent avec de l'eau sur leurs vases ou autres objets qu'ils soumettent ensuite à l'action d'un feu violent. Le sulfure se transforme sous cette influence en oxyde, qui, se combinant avec la silice des poteries, forme un silicate de

plomb ; ce silicate se répand en une couche vitreuse à la surface des objets et forme un vernis luisant.

La métallurgie emploie à elle seule tout le sulfure de plomb que l'on retire des mines pour en extraire le plomb et l'argent qu'elle contient la plupart du temps en quantité suffisante. En effet, on a trouvé à Fregberg des minerais de plomb contenant jusqu'à 0,01 d'argent : mais le plus ordinairement c'est dans la proportion de 0,001 que l'on rencontre l'argent dans le sulfure de plomb, et c'est lorsqu'on y trouve ce métal précieux à la dose de 0,003 qu'on l'exploite avec avantage.

Iodure de plomb PbI^2.

L'iodure de plomb est un corps généralement pulvérulent d'un beau jaune citron, qui, découvert de nos jours, a été introduit dans la matière médicale par Cottereau et Verdé Delisle et continue à être employé avec succès dans le traitement des engorgements scrofuleux et syphilitiques et dans d'autres affections.

Il est soluble dans 1235 parties d'eau froide, et dans 194 parties d'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement de sa solution bouillante en paillettes hexagonales, qui présentent aussi l'aspect de l'or métallique. Il est aussi soluble dans l'iodure de potassium.

Chauffé à l'abri de l'air, il devient rouge-jaune, rouge-brique, puis rouge-brun, et fond en un liquide qui devient par le refroidissement une masse jaune.

Chauffé au contraire au contact de l'air, il perd une partie de son iode et se transforme en oxyiodure de plomb.

On le prépare ordinairement en versant une solution d'iodure de potassium dans une solution d'acétate neutre de

plomb jusqu'à cessation de précipité. On filtre le produit obtenu, on le lave avec de l'eau distillée et on en fait des trochisques, qui, une fois desséchés, sont enfermés dans des flacons. Dans cette opération, il ne faudrait pas verser la solution d'acétate neutre de plomb dans celle d'iodure de potassium, parce qu'une partie de l'iodure de plomb formé se dissoudrait dans la solution d'iodure de potassium.

Il faut éviter ensuite que l'acétate de plomb renferme un excès de base; car il se précipiterait pendant l'opération de l'oxyde de plomb, qui nuirait à la pureté du produit et lui donnerait une teinte pâle. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute un petit excès d'acide acétique dans la solution d'acétate de plomb et cela avant de commencer l'opération.

Ce corps employé tous les jours en pharmacie sous forme de pilules (Cottereau) à la dose de 14 milligrammes pour chaque pilules et le plus souvent sous forme de pommades au dixième, a été étudié tout particulièrement, soit au point de vue de ses propriétés, soit au point de vue de sa préparation; aussi a-t-on proposé plusieurs procédés pour le préparer.

M. Félix Boudet remplace la solution d'acétate de plomb par celle de l'azotate; car il a remarqué qu'en préparant de l'iodure de plomb par l'acétate avec excès d'acide, le poids du produit obtenu était inférieur de 10 p. 100 à celui indiqué par la théorie, et qu'en ajoutant dans les liqueurs, qui ne précipitaient plus par l'acétate, quelques gouttes d'acide azotique, il obtenait un nouveau précipité d'iodure de plomb.

M. Baudrimont recommande l'emploi de la solution d'azotate de plomb, s'appuyant surtout sur ce que la solution d'acétate produit une certaine quantité d'oxyiodure de plomb, qui est d'un blanc jaunâtre.

M. Girault a indiqué l'iodure de fer comme pouvant être employé avec avantage dans la préparation de l'iodure de

plomb. Et plus tard, M. Gaffard proposa le même procédé en conseillant d'employer 15 grammes d'iodure, 30 grammes de limaille de fer et 35 grammes de sel de Saturne avec quantité suffisante d'eau. Mais M. Thévenot, critiquant ce dernier genre de préparation, parce qu'il lui trouvait une quantité trop forte d'acétate de plomb et en outre une trop grande proportion de fer, rectifia cette dernière formule en prescrivant 15 grammes d'iode, 20 grammes de limailles de fer, 20 grammes d'acétate ou d'azotate de plomb et 250 gr. d'eau distillée.

Bientôt après son étude sur les iodures métalliques, M. Thévenot proposa un procédé basé sur l'action décomposante que l'eau exerce sur la combinaison formée par l'iodure de plomb (iodure potassico-plombique) et qu'il prépare avec 10 parties d'iode, 10 parties d'iodure de potassium, 5 parties d'eau distillée, un excès de plomb divisé et 10 parties de nitrate de plomb.

Tels ne furent pas les seuls procédés vantés pour la préparation de l'iodure de plomb. On patrona beaucoup l'emploi de l'iodure de sodium. M. Criquellion adopta celui de l'iodure de calcium. Vint ensuite l'emploi de l'iodure de zinc.

Enfin, M. Huraut passant en revue tous ces procédés différents conclut :

Que la préparation de l'iodure de plomb par le nitrate de plomb est la plus économique en raison de la plus grande quantité de produit qu'il précipite.

Que le procédé par l'iodure de potassium est le moins économique, mais qu'il donne un beau produit.

Que le procédé par l'iodure double de potassium et de plomb est moins avantageux, à cause de la qualité inférieure du produit obtenu.

Et que les procédés par l'iodure de fer et l'iodure de zinc donnent de bons résultats.

Il donna ensuite un procédé qui est excellent. Voici comment on opère. On fait une bouillie liquide avec de l'iode, de la limaille de fer, de la chaux vive et de l'eau, que l'on chauffe doucement et que l'on agite de temps à autre. Il se forme de l'iodure de calcium et de l'iodure ferreux, qu'on reconnaît à sa couleur verdâtre. L'on étend aussitôt la masse d'eau; on laisse déposer et on décante; après avoir bien lavé le résidu, on réunit toutes les eaux de lavage, qui contiennent la solution d'iodure de calcium, et on la précipite par une solution d'acétate ou mieux d'azotate de plomb. Par ce moyen, on obtient 175 parties d'iodure de plomb pour 100 parties d'iodure employé, et ce produit est d'un beau jaune orangé.

Il est toujours nécessaire de laver avec de l'eau distillée le précipité d'iodure de plomb; car il est certaines causes qui ont une action toute particulière sur ce composé, par suite d'une certaine quantité de bicarbonate de chaux qu'elles peuvent contenir.

Ainsi M. Thévenot a observé à Dijon que, si l'on vient à laver un certain temps de l'iodure de plomb avec l'eau de cette ville, qui contient une quantité notable de bicarbonate de chaux, l'iodure de plomb devient blanc et qu'il ne reste plus sur le filtre que du carbonate de plomb; tandis qu'il se forme de l'iodure de calcium soluble, qui passe à travers le filtre.

Les sulfates contenus dans l'eau peuvent aussi avoir une certaine action sur l'iodure de plomb, mais à un degré beaucoup plus faible que le bicarbonate de chaux.

Lorsqu'on a obtenu l'iodure de plomb, il faut s'assurer de sa pureté. Voici les propriétés qu'il possède à l'état pur, il doit se dissoudre dans l'acide nitrique et ne pas donner de précipité par le chlorure de baryum; traité par la potasse caustique et l'eau, il doit se décolorer complètement; il doit

se dissoudre dans le chlorhydrate d'ammoniaque, dans les acétates et les iodures solubles. Il doit se dissoudre ensuite dans l'eau bouillante et s'il renfermait de l'oxyde de plomb, ce serait le moyen qu'on emploierait pour s'en apercevoir, l'oxyde de plomb n'étant pas soluble, resterait comme résidu. Enfin, trituré avec son poids de sel ammoniac, et additionné d'une quantité d'eau suffisante pour former une pâte à consistance de miel, il doit se décolorer. Cette réaction n'aurait pas lieu si on avait mélangé à l'iodure du chromate de plomb.

Chlorure de plomb $PbCl^2$.

Le chlorure de plomb est une poudre blanche que l'on prépare en traitant une solution d'azotate ou d'acétate de plomb par l'acide chlorhydrique, ou par un chlorure soluble, ou bien en chauffant de la litharge avec de l'acide chlorhydrique.

On obtient par ce dernier moyen une poudre d'une couleur blanche qu'on traite par l'eau bouillante. On filtre aussitôt à chaud, et par le refroidissement de la solution, on obtient au fond du vase des aiguilles fines qui constituent du chlorure de plomb cristallisé.

Ce composé de plomb est soluble dans 135 parties d'eau à 12° et dans 33 parties d'eau bouillante.

Si on chauffe à l'abri de l'air le chlorure de plomb, il répand d'abondantes fumées, se fond et se convertit par le refroidissement en une masse diaphane appelée *plomb corné*.

Si on le chauffe au contraire au contact de l'air, il fume fortement jusqu'à la chaleur rouge, devient jaune et se convertit en dernier lieu en oxychlorure.

Lorsqu'on ajoute au chlorure de plomb en fusion une cer-

taine quantité d'oxyde de plomb, on obtient suivant la proportion d'oxyde et de chlorure employée les matières colorantes connues dans le commerce sous le nom de jaune de Turner, jaune minéral, jaune de Vérone, jaune de Cassel et jaune de Paris. Ce sont aussi des oxychlorures.

Le chlorure de plomb n'est d'aucun usage en pharmacie. Il sert presque exclusivement à la peinture de décors de théâtre, des voitures, etc., quand on l'a converti en oxychlorure.

Chromate de plomb CrO^4Pb.

Le chromate de plomb est une poudre de couleur jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, soluble dans la potasse, la soude et l'acide nitrique.

Il existe dans la nature cristallisé en prismes obliques d'une couleur rouge: c'est le plomb rouge des minéralogistes. Il est intéressant, au point de vue historique, car c'est en analysant ce minerai que Vauquelin a découvert le chrome.

A l'état de minerai, il est désigné ordinairement sous le nom de plomb chromate et se trouve toujours cristallisé. Il est transparent quelquefois avec un éclat adamantin et se brise facilement sous les doigts, aussi sa dureté est marquée par 3.

Considéré au point de vue chimique, il forme deux sortes de chromates: le chromate neutre et le chromate rouge dit plombique.

Le chromate neutre se prépare en précipitant une solution neutre d'acétate de plomb avec une solution de chromate neutre de potassium. Le précipité recueilli et lavé, constitue cette poudre d'un beau jaune qu'on utilise dans la peinture

à l'huile et dans la fabrication des toiles peintes sous le nom de jaune de chrome.

Le chromate rouge dit plombique s'obtient en fondant du chromate neutre de plomb avec de l'azotate de potassium. Il se dépose au fond du creuset de petits cristaux rouges qui, séparés par un lavage rapide du nitrate de potasse avec lequel il est mêlé, donne, après une nouvelle cristallisation, le produit connu sous le nom de rouge de chrome.

Par la chaleur, le chromate de plomb se décompose en oxyde de plomb et en oxyde vert de chrome.

Comme ce produit est très employé dans les arts et dans l'industrie, on l'a souvent falsifié avec du carbonate de chaux, du carbonate de plomb, du sulfate de plomb, du sulfate de chaux ou de l'amidon. Aussi est-il bon de l'essayer avant de l'employer à ses différents usages.

On reconnaîtra la présence du sulfate de plomb dans le chromate de plomb, en employant le procédé dû à M. Davillier, qui est le suivant :

On chauffe légèrement dans un ballon assez grand : 1 partie de chromate de plomb, 2 à 3 parties d'acide nitrique à 1,420, 1 à 2 parties d'eau distillée, et un quart d'alcool. La réaction qui se passe est très vive et l'on doit diminuer de beaucoup le feu ; puis on chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses. Le ballon renferme alors un liquide violet et un précipité blanc de nitrate de plomb qui peut contenir le sulfate. Si on ajoute de l'eau et si on fait bouillir, tout se dissout, excepté le sulfate de plomb que l'on recueille sur un filtre et que l'on pèse.

La présence du sulfate de chaux dans le chromate donnera par l'acide nitrique un résidu qui, calciné avec du charbon, produira un dégagement d'hydrogène sulfuré si on y ajoute de l'acide sulfurique.

Le carbonate de chaux fera effervescence avec les acides,

le carbonate de plomb fera également effervescence par les acides, mais donnera un précipité noir par un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution acide, tandis que la chaux sera précipitée en blanc par l'oxalate d'ammoniaque.

L'amidon donnera par l'eau bouillante une liqueur que l'iode colorera en bleu, ou développera à la calcination une odeur caractéristique.

Le chromate de plomb n'est pas employé en pharmacie, mais bien dans les arts et l'industrie, comme matière colorante. Il est toutefois utile de mentionner qu'il a déterminé quelquefois des intoxications chez les ouvriers fabriquant des mèches à briquet.

Azotate de plomb $(AzO^3)^2Pb$.

L'azotate de plomb est un sel blanc et opaque, d'une saveur sucrée, qui se dissout dans sept parties d'eau froide. Il cristallise en octaèdres réguliers.

Chauffé convenablement, il se fond et peut se couler en cylindres si on a soin d'y mélanger auparavant une certaine quantité d'azotate de potasse.

Chauffé en vase clos, il est décomposé en oxyde de plomb et en acide nitrique, qui, à cette température, se décompose, lui aussi, en oxygène et acide hypo-azotique.

Il existe un sous-azotate de plomb blanc, moins soluble que l'azotate et que M. Chevreul a obtenu en faisant bouillir une dissolution de nitrate de plomb avec de l'oxyde de plomb. Ce sous-azotate ou nitrate quatriplombique est transformé par l'ammoniaque en hydrate de plomb.

Si l'on fait digérer du plomb dans une solution d'azotate de plomb, ce sel traité par une solution d'acide carbonique, abandonnera une partie de son plomb pour former du car-

bonate de plomb et se transformera en azotite neutre de plomb Pb $Az^2 O^4$, qui restera en dissolution.

De tous ces différents composés, il n'y a guère que le nitrate de plomb qui soit employé en pharmacie et en thérapeutique; on l'emploie sous forme de cylindre et en solution pour désinfecter les plaies de mauvais caractère. Ce sel rentrait autrefois comme partie active dans la préparation désignée dans la pharmacopée de Van-Mons, sous le nom de baume de plomb. Toutefois il est juste de reconnaître qu'on doit à MM. Raphanel et Ledoyen d'avoir fait ressortir, avec raison, la propriété désinfectante du nitrate de plomb dans le pansement des plaies.

Ce composé de plomb n'existe pas dans la nature; on le prépare dans les laboratoires en faisant agir un excès d'acide azotique sur de la litharge ou sur du carbonate de plomb. Après filtration, on fait cristalliser par évaporation et l'on obtient ainsi du nitrate de plomb.

Sulfate de plomb So^4 Pb.

Le sulfate de plomb existe dans la nature et constitue le minerai connu sous le nom d'anglésite. Il se présente dans cet état sous une forme translucide possédant parfois un éclat vitreux et adamantin. On le trouve cristallisé en octaèdres cunéiformes ou concrétionné d'un gris clair, ou compacte et terreux, de couleur blanche ou grise. C'est sous cette dernière forme qu'on l'a rencontré à Alais.

Le sulfate de plomb obtenu dans les laboratoires est blanc, insipide, insoluble dans l'eau et l'acide nitrique, soluble dans l'acide sulfurique et l'acide tartrique. C'est le seul parmi les sulfates des métaux pesant qui soit indécomposable par la chaleur.

Le fer et le zinc décomposent le sulfate de plomb par voie humide. Ainsi si l'on place un de ces métaux dans de l'eau légèrement acide tenant en suspension du sulfate de plomb, il se dépose du plomb métallique et il se forme un sel avec le métal employé et l'acide mis en liberté.

On prépare le sulfate de plomb par double décomposition, en précipitant un sel soluble de plomb par un sulfate soluble. Il est surtout obtenu une grande quantité dans les ateliers de teinture, où l'on décompose l'acétate de plomb par le sulfate d'alumine, à l'effet d'obtenir de l'acétate d'alumine qu'on emploie comme mordant. Le précipité qui se forme dans cette opération est du sulfate de plomb.

Ce sel est facilement réduit par le charbon, et suivant la quantité de chaleur et de charbon employé, on obtient un proto-sulfure PbS, ou un sous-sulfate Pb^2S, ou du plomb métallique.

Carbonate de plomb Co^3 Pb.

Le carbonate de plomb se trouve dans la nature en cristaux présentant la même forme que l'arragonite; il est blanc et quelquefois noir par suite de l'interposition d'une petite quantité de sulfure d'argent ou de plomb (Fournet).

On le désigne sous le nom de blanc de plomb, blanc de céruse et il se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre blanche, qui a été lavée et séchée dans de moules coniques.

A l'état pur, il est insoluble dans l'eau distillée, et un peu soluble dans l'eau qui contient de l'acide carbonique; il est anhydre, mais souvent on le trouve mélangé avec de l'hydrate de plomb. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'oxyde de plomb ou litharge et perd son acide carbonique. Si on le chauffe à l'air au-dessous de la température nécessaire pour fondre l'oxyde qui se forme, on obtient une

poudre d'un rouge vif plus clair que le minium, qui est de la mine orange.

On prépare le carbonate de plomb de plusieurs manières différentes. On peut le préparer par double décomposition en traitant une solution d'acétate neutre de plomb par une solution de carbonate de soude et de potasse. Il se forme un sel d'acétate de soude ou de potasse qui reste dissous et un précipité blanc de carbonate de plomb qu'on recueille sur un filtre. On le lave pour le séparer d'un peu d'acétate qu'il pourrait contenir et on le fait sécher.

Dans l'industrie, on le prépare en grand à l'aide de procédés basés sur des réactions intéressantes et qui sont au nombre de deux.

Le procédé hollandais, qui est le plus anciennement connu, consiste à introduire dans des pots contenant du vinaigre ou acide acétique dilué des lames de plomb roulées en spirale. Ces vases de terre sont ensuite recouverts de petites planchettes de manière à laisser pénétrer l'air, et placés dans du fumier. On prend soin toutefois que les lames de plomb ne plongent pas dans le vinaigre. Voici ce qui se passe alors dans ces conditions. Au contact de l'air humide, les lames de plomb se recouvrent d'une couche mince d'oxyde de plomb, qui est attaqué par les vapeurs d'acide acétique qui se dégagent. Il se forme par conséquent de l'acétate basique de plomb. Mais la fermentation du fumier produisant une certaine quantité d'acide carbonique, vient bientôt modifier le premier produit formé. L'acide carbonique forme avec l'acétate basique de plomb une combinaison de carbonate de plomb, qui se dépose en couche blanchâtre sur les plaques de plomb. Quand on juge l'opération terminée, on retire des pots les lames de plomb, que l'on râcle soigneusement afin d'enlever toute la couche de carbonate de plomb formé. Ce produit blanc est broyé et lavé. L'eau dissout l'acétate de

plomb qui peut se trouver mélangé au carbonate, et après décantation on soumet la céruse à une douce température pour la sécher convenablement. En opérant de cette façon, on a la céruse hollandaise ou blanc de Hollande. Ce procédé est très long et demande un grand local.

Le procédé dit de Clichy qui est dû à Thénard, est employé surtout en Angleterre et en France et principalement à Clichy par MM. Roard et Brèches. Voici comment on opère: on fait bouillir dans de l'eau de l'acétate neutre de plomb avec de la litharge à l'effet d'obtenir une solution d'acétate basique de plomb. Quand la réaction est terminée, on fait passer dans cette solution un courant d'acide carbonique qui a la propriété de former du carbonate de plomb par suite de son action sur l'acétate basique de plomb. Il se précipite la céruse et il reste en dissolution de l'acétate neutre de plomb.

En traitant de nouveau cet acétate neutre de plomb par de la litharge, on reconstitue de l'acétate basique et l'on recommence à faire passer de l'acide carbonique dans cette solution basique pour en précipiter la céruse. On voit que l'acétate neutre de plomb n'est qu'un intermédiaire à l'aide duquel la litharge est transformée en carbonate de plomb. La céruse lavée et séchée est livrée au commerce sous le nom de céruse de Clichy.

Voici l'équation qui explique clairement la réaction qui s'opère dans ce dernier procédé :

$$(C^2H^3O^2)\ ^2Pb, 5PbO + 5Co^2 = 5Co^3Pb + (C^2H^3o^2)\ ^2Pb.$$

Le carbonate de plomb ou céruse n'est pas d'une entière pureté, à cause de la qualité des produits employés pour sa préparation ; on en connaît plusieurs sortes dans le commerce, la céruse de Hollande, de Krems, d'Allemagne, de Lille et de Clichy, et c'est la céruse de Hollande qui est la plus estimée.

Le carbonate de plomb pur, chimiquement parlant, n'est pas la céruse, il est préparé en laboratoire par double décomposition, et on le purifie par des lavages successifs. La céruse est le carbonate de plomb préparé dans l'industrie et destiné aux arts. Elle est toujours mélangée avec une certaine quantité de carbonate de chaux ou craie, ou d'oxyde de plomb hydraté et prend le nom de blanc d'argent, blanc de plomb dans le commerce.

Comme la céruse est d'un fréquent usage dans la peinture à l'huile, pour dessécher l'huile, soit pour détruire sa couleur, soit encore comme excipient, on a souvent essayé de la falsifier en y mélangeant du sulfate de plomb, du sulfate de baryte, du sulfate de chaux ou de la craie, en vue de lui donner plus d'opacité, et surtout parce que le prix de ces substances est beaucoup plus inférieur.

Le mélange avec la craie est reconnu par l'acide nitrique qui donne une liqueur contenant en dissolution les nitrates ; on précipite le plomb en faisant passer dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré ; on filtre pour séparer le précipité du sulfure de plomb formé ; on chauffe la solution filtrée pour se débarrasser de l'excès d'hydrogène sulfuré, et on traite par du carbonate d'ammoniaque. S'il y a une falsification avec de la craie, on obtiendra un précipité de carbonate de chaux.

Si le carbonate de plomb ou céruse contient du sulfate de chaux, du sulfate de baryte ou du talc, on le traitera par de l'acide acétique qui dissoudra seulement la céruse et laissera comme résidu les substances étrangères que l'on reconnaîtra par l'examen chimique.

Le carbonate de plomb n'est pas seulement employé dans les arts, il est employé en pharmacie comme dessiccatif et résolutif seulement à l'extérieur. Incorporé avec de l'axonge benzoïnée dans la proportion de 1 de céruse et de 5 d'axonge,

il constitue l'onguent blanc de Rhazis: c'est un médicament qui rancit très vite, aussi est-on obligé de ne le préparer qu'au moment du besoin. Il existe un emplâtre de céruse composé de 1 partie de céruse, 2 parties d'huile d'olive, 1/2 partie de cire blanche, et qui est indiqué comme siccatif et cicatrisant. Il n'est pas usité. On connaît encore le cérat de céruse, qui contient 1 partie de cérat pour 2 parties de céruse et qui est employé en application extérieure contre les névralgies.

Ce composé de plomb a donné lieu à de graves et nombreux empoisonnements chez les ouvriers qui l'employaient; il est très toxique. Toutefois Pallas relate que les filles russes les moins chastes mangent de la céruse pour se rendre stériles.

Acétate neutre de plomb $C^2H^3O^2)^2Pb^3g + H^2O$.

L'acide acétique forme avec le plomb plusieurs composés; il forme un acétate neutre de plomb et plusieurs sous-acétates.

L'acétate neutre de plomb est un sel incolore, d'une saveur sucrée, puis styptique, qui cristallise en prismes quadrangulaires à sommets dièdres, avec trois molécules d'eau. Il s'effleurit légèrement à l'air. Il est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid. 100 parties d'eau en dissolvent à 15°, 59 parties.

L'acétate neutre de plomb, appelé aussi acétate plombique, sucre de Saturne et sel de Saturne, est soluble dans 8 parties d'alcool, sa solution précipite par les carbonates alcalins, mais n'est point troublé par l'acide carbonique; elle dissout facilement l'oxyde de plomb ou litharge, et forme alors un sous-acétate.

Chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation et subit la fusion ignée vers 190°. Si l'on élève la température, il perd une partie de son acide acétique et passe à l'état d'acétate sesquibasique en dégageant de l'acétone.

On le prépare industriellement en faisant fondre de la litharge dans l'acide acétique. Il faut avoir soin de maintenir la solution avec un excès d'acide, et lorsque la litharge, est fondue, on verse la solution dans des terrines vernissées, et le sel se dépose en beaux cristaux. Si dans la préparation de l'acétate neutre de plomb, on laissait un excès de litharge, la présence du sel basique qui se formerait empêcherait la cristallisation du sel neutre et nuirait à sa pureté. Pour reconnaître la présence de l'acétate basique dans l'acétate neutre, il suffira de faire dissoudre 10 gram. de chlorure mercurique dans un litre d'eau et d'ajouter une petite quantité de cette liqueur dans la solution à essayer ; on n'obtient pas de trouble par ce réactif dans une solution d'acétate, tandis qu'il s'en produit un s'il y a des traces d'acétate basique.

L'acétate neutre de plomb est employé dans la fabrication des toiles peintes pour préparer l'acétate d'alumine, et en médecine à l'intérieur contre les sueurs des phtisiques, contre les diarrhées rebelles, et pour arrêter la supersécrétion intestinale. M. Devergie l'a conseillé en lavement contre les coliques des phtisiques. Il est moins employé que l'acétate basique.

L'acétate neutre de plomb peut quelquefois contenir des impuretés, par suite de la mauvaise qualité des matières premières employées pour sa préparation. Au contact de l'air, il peut absorber peu à peu de l'acide carbonique et se convertir partiellement en carbonate de plomb. Ce dernier est insoluble dans l'eau et fait effervescence avec les acides.

Si l'acétate neutre a été préparé avec de l'acide acétique brut ou acide pyroligneux, il sera plus ou moins coloré en

jaune et possédera une odeur caractéristique facile à reconnaître.

Mais s'il contient de l'arsenic, il faudra traiter la solution aqueuse par un excès d'acide sulfurique, qui formera un sulfate de plomb insoluble, et l'arsenic restant dans la solution sera reconnu par le procédé de Marsh.

S'il renferme de l'acétate de soude, on traitera la solution d'acétate de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré pour former du sulfure de plomb qu'on recueillera sur un filtre, et la solution filtrée donnera par évaporation de l'acétate de soude cristallisé.

On reconnaîtra la présence du cuivre, qui peut provenir des chaudières où on l'a préparé, en additionnant la solution aqueuse de l'acétate de quelques gouttes d'ammoniaque, qui donnera une couleur d'un bleu céleste.

Sous-acétate de plomb.

L'acétate neutre de plomb peut dissoudre une certaine quantité de litharge ou oxyde de plomb; il forme, suivant la proportion d'oxyde dissous, plusieurs sous-acétates :

L'acétate bibasique $(C^2H^3O^2)^2Pb,PbO+H^2O$;

L'acétate tribasique $(C^2H^3O^2)^2Pb,2PbO+H^2O$;

L'acétate sexbasique $(C^2H^3O^2)^2Pb,5PbO+H^2O$.

Ces acétates ne sont pas employés en pharmacie à l'état de pureté ; mais on fait un fréquent usage d'une solution connue sous le nom d'extrait de Saturne, qui n'est autre chose qu'un mélange d'une solution d'acétate neutre de plomb avec plusieurs sous-acétates ; mais c'est l'acétate sexbasique

$$(C^2H^3O^2)^2Pb,5PbO+H^2O,$$

qui constitue à lui seul la plus grande partie de l'extrait de Saturne.

Voici comment on le prépare : on prend 3 parties d'acétate neutre de plomb, 1 partie de litharge et 9 parties d'eau distillée. On porte à l'ébullition la solution d'acétate mélangé de litharge jusqu'à ce que cette dernière soit entièrement dissoute ; quand la solution marque 30° à l'aréomètre Beaumé, on filtre et on conserve dans des flacons bien bouchés.

Cette préparation verdit le sirop de violettes et précipite par l'acide carbonique.

On prépare l'acétate sexbasique en versant de l'ammoniaque dans une solution d'acétate neutre de plomb ; le précipité formé constitue ce sous-acétate.

Si on fait bouillir une solution d'acétate neutre avec deux parties de litharge, on obtiendra une liqueur qui donnera de longues aiguilles soyeuses d'acétate tribasique. C'est ce sous-acétate que l'on emploie en chimie organique pour la précipitation des matières gommeuses et albumineuses.

Nous avons dit que le plus important et le plus employé en pharmacie de tous ces sous-acétates est sans contredit l'extrait de Saturne. Comme on prépare l'extrait de Saturne dans des bassins en cuivre, il se trouve souvent que cette liqueur renferme de l'acétate de cuivre.

MM. *Soubeyran*, *Leroy et Deschamp* (d'Avallon) ont proposé diverses modifications au procédé ordinaire pour la préparation du sous-acétate de plomb liquide, dans le but que le produit ne soit pas contaminé par l'acétate de cuivre formé aux dépens des bassines. M. *Mahier*, tout en restant fidèle au procédé prescrit par le Codex, conseille seulement de commencer par élever la quantité d'eau nécessaire prescrite par le Codex à la température de l'ébullition et d'ajouter ensuite l'acétate neutre et l'oxyde de plomb. Le calorique, dans ce cas, empêcherait la réaction de l'acide acétique sur le cuivre.

M. Hébert, pharmacien, conseille de préparer le sous-acétate de plomb liquide à la température ordinaire et dans un matras.

L'extrait de Saturne est un médicament populaire; c'est le plus employé de tous les composés de plomb. On s'en sert surtout pour préparer l'eau blanche ou eau de Goulard. On obtient celle-ci en mêlant 20 grammes de sous-acétate de plomb liquide, 900 grammes d'eau de rivière et 80 grammes d'alcoolat vulnéraire. C'est un liquide blanc laiteux et le trouble est produit par la double décomposition qui s'opère entre le sel de plomb, le sulfate et le carbonate contenus dans l'eau de rivière. Si l'on employait l'eau, on n'obtiendrait qu'un faible précipité.

Le sous-acétate de plomb liquide et l'eau de Goulard sont la base de certaines pommades et collyres et sont employés comme astringent.

Des stéarates de plomb.

On désigne sous ce nom collectif les stéarates, margarates et oléates formés dans la préparation des emplâtres stéréatés.

Lorsqu'on prépare un emplâtre à base de plomb, la litharge qu'on emploie le plus souvent et qui est un oxyde de plomb agit sur les corps gras avec lesquels il se trouve en présence et forme, sous l'influence de la chaleur, un véritable savon.

En effet, voici les phénomènes qui se passent: les corps gras, qui rentrent dans la composition des emplâtres à base de plomb, peuvent être considérés depuis les travaux de M. Chevreul comme des mélanges en proportions variables de quatre substances neutres: stéarine, margarine, oléine,

palmitine, qui sous l'influence de l'oxyde de plomb, de l'eau et de la chaleur se dédoublent en acides gras: acide stéarique, margarique, oléique, palmitique, qui se combinent à la base (oxyde de plomb) et en glycérine, qui reste en dissolution.

Dans la préparation des emplâtres à base de plomb, on n'obtient pas toujours simplement des stéarates, marganates et oléates de plomb.

Dans les emplâtres à base de plomb obtenus par l'intermédiaire de l'eau, par exemple, dans l'emplâtre simple et ses dérivés, les réactions se passent comme précédemment; mais dans les emplâtres qu'on désigne sous le nom d'emplâtres brûlés, dans l'onguent de la mère, par exemple, la saponification est aidée par suite de la température élevée qu'on emploie à la préparer. Cet emplâtre ne renferme pas d'eau au moment de sa préparation et les phénomènes sont modifiés. La chaleur agissant d'autre part sur les acides gras et la glycérine produite donne naissance à plusieurs hydrogènes carbonés qui sont les acides acétique, butyrique, carbonique. Elle produit ensuite de l'acroléine par suite de son action sur la glycérine, et de l'acide sébasique par suite de la destruction de l'acide oléique.

La litharge anglaise est l'oxyde de plomb qui convient le mieux à la préparation des emplâtres. On emploie toutefois le minium dans la préparation de l'emplâtre de Nuremberg.

L'oxyde de plomb ou litharge agit aussi sur la glycérine au bout d'un certain temps de contact, et forme avec elle du formiate de plomb.

Caractère des sels de plomb.

Les sels de plomb sont généralement insolubles dans l'eau.

Les sels solubles présentent les réactions suivantes :

Par l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité blanc légèrement soluble dans l'eau, insoluble dans l'ammoniaque, c'est du chlorure de plomb.

Par l'acide sulfurique et les sulfates solubles, il se forme un précipité blanc de sulfate de plomb.

Par les alcalis, on obtient un précipité blanc d'oxyde de plomb hydraté, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans la potasse et la soude.

Par les carbonates alcalins, on obtient un précipité blanc insoluble dans un excès, soluble dans la potasse.

Acidifiés par l'acide nitrique, les sels de plomb donnent, par l'hydrogène sulfuré ou par les sulfures alcalins, un précipité noir insoluble dans un excès.

Par l'iodure de potassium, ils donnent un précipité jaune d'iodure de plomb.

Par le chromate de potasse, ils donnent un précipité jaune de chromate de plomb, soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique étendu.

Le zinc et le fer précipitent le plomb en lames brillantes.

TOXICOLOGIE.

Le plomb est classé parmi les poisons musculaires. Il a donné lieu à de nombreux empoisonnements, surtout dans les fabriques où on le travaille, lui et ses composés. Il occasionne des empoisonnements aigus ou lents. L'intoxication aiguë ou professionnelle se manifeste par des symptômes généraux très caractéristiques; on remarque surtout les tractions ou déchirements dans les membres, l'amaigrissement général et surtout celui des parties paralysées, la couleur plombée, bleuâtre ou jaune de la peau; le mal de tête qui semblerait produit par une boule qui de la gorge monterait dans le cerveau; les dents fétides, cariées, enduites de mucosités jaunâtres; l'accumulation de la salive dans la bouche, salive douceâtre; le dégoût, les vomissements fréquents; l'inflammation de l'estomac, des nodosités dures dans le ventre et des coliques violentes avec douleurs constrictives surtout dans la région ombilicale; une diarrhée de longue durée, très fétide, ou bien une constipation des plus opiniâtres; enfin, les urines sont jaunâtres.

Les meilleurs contre-poisons sont le sulfate de magnésie, le sulfure de fer hydraté, l'albumine et le lait qui forment un précipité insoluble. On a proposé la limonade sulfurique comme préservatif pour les ouvriers soumis à l'influence des émanations du plomb.

M. Mialhe a démontré que toutes les préparations de plomb, avant d'être absorbées, passaient à l'état de chlorure plombique, qui lui aussi était rendu plus soluble encore par sa combinaison avec le chlorure de sodium des humeurs;

mais les préparations insolubles se transforment moins facilement en chlorure. Aussi cherche-t-on toujours dans le cas d'empoisonnement à former un précipité de plomb insoluble, après avoir employé sans doute les vomitifs et les purgatifs.

Recherche du plomb dans un cas d'empoisonnement.— On divise les matières organiques (intestin, estomac) et on les mêle aux produits des vomissements. On évapore le tout jusqu'à ce que la masse soit réduite à l'état de pulpe, et on ajoute peu à peu de l'acide nitrique concentré. On agite, on chauffe jusqu'à l'ébullition, et quand il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute ensuite de l'eau distillée et on filtre. On lave le résidu et on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique juqu'à saturation. S'il y a du plomb, elle formera un précipité noir de sulfure de plomb qui se déposera. On recueillera ce précipité sur un filtre, on le lavera suffisamment et on le fera sécher à l'étuve.

Si l'on traite ce sulfure obtenu par de l'acide nitrique, il se forme du nitrate de plomb. Si on étend d'eau et qu'on essaye la liqueur filtrée par les réactifs des sels de plomb, on sera assuré de la présence du plomb, si les réactions se produisent.

On peut obtenir de petits globules de plomb en chauffant au chalumeau le sulfure obtenu précédemment mêlé avec du carbonate de soude sur du charbon.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS

Acétate neutre de plomb.

Extrait de Saturne.

Oxyde puce de plomb.

Carbonate de plomb.

Chromate de plomb.

Chlorure de plomb.

Azotate de plomb.

Sulfate de plomb.

Iodure de plomb cristallisé.